

# Evaluación de la resistencia a la corrosión de aleaciones para oleoductos

Adrián Cortés Méndez, Martha Patricia Guerrero Mata,  
Dora Irma Martínez Delgado

FIME-UANL

Pedro de Alba S/N, Cd. Universitaria, San Nicolás, N.L. 66450 México

## RESUMEN

*Se evaluó la resistencia a la corrosión de dos aceros un ASTM A53 Gr. B y un ASTM A106 Gr. B. Especímenes de ambos aceros se expusieron durante 51 días a tres diferentes medios corrosivos: agua natural, solución al 3.5% de NaCl y solución de  $H_2SO_4$  con pH 3. Se realizaron ciclovoltametrías, medición de los potenciales y cálculos de las velocidades de corrosión por la técnica de resistencia de polarización ( $R_p$ ), mediante la ecuación de Stern-Geary. Los resultados revelaron que la solución al 3.5% de NaCl fue el medio más agresivo, los aceros presentaron un alto grado de actividad corrosiva al compararlos con valores de la serie electromotriz.*



## PALABRAS CLAVE

Corrosión electroquímica, polarización, pasivación, ciclovoltametría, acero para oleoductos.

## ABSTRACT

*Corrosion resistance of two types of steel -an ASTM A53 Gr. B and an ASTM A106 Gr. B- are presented in this paper. The samples were exposed for 51 days to three different corrosive agents: natural water, solution of 3.5 % of NaCl and solution of  $H_2SO_4$  with pH 3. Ciclovoltametries, and measurement of the potentials were carried out as well as calculations of the corrosion rates by means of the polarization resistance technique ( $R_p$ ) using the Stern-Geary's equation. Results showed that the solution of 3.5 % of NaCl was the most aggressive, the steels presented a high degree of corrosive activity compared to the electromotive series.*

## KEYWORDS

Electrochemical Corrosion, Polarization, Passivity, Ciclovoltametry, Pipelines Steel.

## INTRODUCCIÓN

El hierro (Fe) ha formado parte de la vida diaria del ser humano durante muchos siglos, quien se ha visto en la necesidad de usar constantemente su ingenio para ir mejorando la calidad de este metal con el propósito de llevar una vida más cómoda.

Para extraer el metal de los yacimientos se utiliza una gran cantidad de energía y se invierte un gran esfuerzo para evitar que el metal se deteriore y vuelvan a su estado original, es decir, minerales de Fe, los cuales se encuentran bajo la forma de óxidos, estos compuestos representan el estado más estable del Fe, respecto al medio ambiente. El mineral de hierro más común es la hematita, óxido de hierro,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . El producto más común de la corrosión del Fe, la herrumbre, está compuesta de hematita y otros hidróxidos,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Los agentes con los que el hombre tiene que luchar son el medio ambiente que lo rodea, la humedad, lluvias ácidas, el agua del mar, y otros ambientes que causan el retorno del metal a una forma más estable, similar a la de los minerales, comúnmente llamado corrosión.

El Fe se encuentra en la naturaleza en forma de compuestos y sólo por el esfuerzo del hombre pasa al estado metálico. Cuanto mayor es el trabajo para lograr esta transformación, mayor es la tendencia del metal para volver a su estado natural. Este proceso de vuelta al origen se llama “corrosión“. Esto se puede ver en la figura 1, mediante la energía libre de Gibbs.<sup>1</sup>



Fig. 1. Gráfica muestra el estado del (mineral-metal-producto de corrosión) en función de la energía de Gibbs.

La corrosión es la destrucción de los metales iniciada en la superficie. Esta destrucción puede ser de naturaleza química, pero en muchos casos transcurre electroquímicamente, debido a reacciones con el medio ambiente.<sup>2</sup>

## POLARIZACIÓN

La polarización es el desplazamiento del potencial de equilibrio o de reposo en una reacción reducción oxidación (redox). Al sumergir los metales en una solución acuosa éstos adquieren una diferencia de potencial respecto al de equilibrio ( $\Delta E_{eq}$ ). Debido a que se genera una interfase entre el metal y la solución, conocida como doble capa electroquímica, de unas cuantas micras formada por cargas positivas y negativas que crean un campo eléctrico. La reacción electroquímica de oxidación que da lugar a la disolución del metal modifica el potencial de equilibrio del sistema. Con la ayuda de un voltímetro es posible registrar la evolución del potencial del sistema metal-solución.<sup>3</sup>

$$\Delta E_{eq} = E_{metal} - E_{solución} \quad (1)$$

La disolución en el metal da lugar al desarrollo de un proceso de corrosión, alejando el potencial del equilibrio.

$$\Delta E_{eq} = [E_{metal} + \eta] - E_{solución} \neq \Delta E_{eq} \quad (2)$$

Este desplazamiento de potencial se conoce como potencial ( $\eta$ ). Al potencial fuera del equilibrio se le llama potencial de corrosión ( $E_{corr}$ ) o potencial mixto, donde está involucrado el potencial del metal que se oxida o disuelve.<sup>1,3</sup>

$$\begin{aligned} \Delta E_{eq} &= [E_{metal} + \eta] - E_{solución} = E_{corr} \\ &= E_{mixto} \end{aligned}$$

## LA PASIVIDAD

Como pasividad se define una condición de resistencia a la corrosión debido a la formación de películas superficiales delgadas sobre el metal, el cual queda protegido de los agentes químicos agresivos que lo rodean por esta película. Esta capa en lo general está formada por óxidos del mismo metal. Para su formación es necesario que exista humedad, si ésta no está presente, el metal sufrirá corrosión.<sup>3,5</sup>

## RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN

Una de las técnicas electroquímicas para medir potenciales es la resistencia de polarización ( $R_p$ ) de Stern-Geary. La técnica consiste en desplazar al sistema de su potencial de equilibrio  $E_{corr}$ , a otro valor de potencial ya sea catódicamente o anódicamente,

registrándose las variaciones de potencial ( $\Delta E$ ) y de corriente ( $\Delta I$ ) en el sistema debido a este desplazamiento.

La ecuación para el cálculo de la velocidad de corrosión,  $i_{corr}$ , a partir de aplicar la Rp se obtiene a través de la ley de Ohm despejando la resistencia (R):

$$E = IR \quad (4)$$

$$R = E / I \quad (5)$$

Donde E es el potencial, I la corriente, y R la resistencia.

La resistencia de polarización se puede definir en función del desplazamiento de potencial:

$$R_p = E / I \quad \Delta E / \Delta I \quad (6)$$

A través de esta polarización y de pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión se expresa de acuerdo a la ecuación de Stern-Geary:<sup>3</sup>

$$\Delta E / \Delta I = [(ba * bc) / (2.3 * (ba + bc) * I_{corr})] \quad (7)$$

Donde B es la constante de Tafel

$$B = [(ba * bc) / (2.3 * (ba + bc))] \quad (8)$$

$$\text{Por lo tanto } \Delta E / \Delta I = B / I_{corr} \quad (9)$$

$$R_p = B / I_{corr} \quad (10)$$

Si se divide la  $I_{corr}$  por unidad de área se obtienen la densidad de corriente de corrosión que es igual a la velocidad de corrosión.<sup>3,5</sup>

$$i_{corr} = I_{corr} / \text{área} \quad (11)$$

## EXPERIMENTACIÓN

Los aceros usados en los ensayos electroquímicos son de dos tipos de aleaciones para tubería utilizada por PEMEX. Las características para el primer acero utilizado corresponde a un acero al carbono ASTM A53 Gr B y el segundo material corresponde a un acero al carbono ASTM A106 Gr B, ambos sin costura y extremos planos. Se realizó un corte transversal a los tubos, obteniendo especímenes de 2.6 cm. de altura y con un arco de 3 cm, como se muestra en la figura 2, el área de trabajo expuesta a los sistemas corrosivos fue de 3 cm<sup>2</sup>.

El embebido de cada espécimen quedó ajustado como se muestra en la figura 3, el volumen del contenedor utilizado fue de 350 ml al igual que el volumen del medio corrosivo. El recipiente no fue sellado herméticamente con el propósito de mantener presencia de oxígeno y mantener el nivel de electrolito.

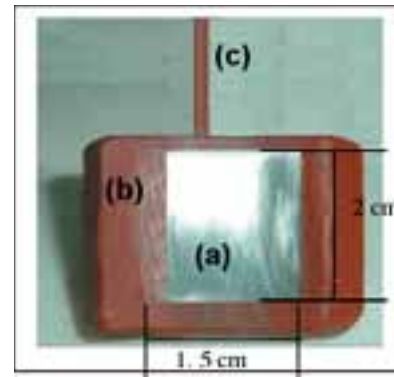


Fig. 2. Espécimen. a) área expuesta; b) área aislada del electrolito; c) conductor de corriente.

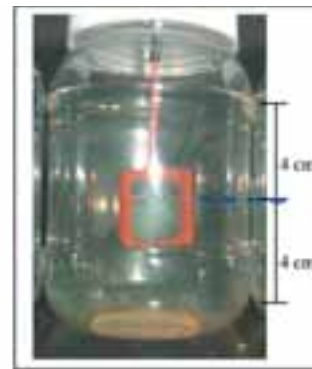


Fig. 3. Espécimen embebido en el medio electrolítico.

Se utilizaron 3 tipos de electrolitos a una temperatura ambiente de  $25 \pm 2$  °C, el primero fue agua natural de llave con un pH de 7.1, el segundo fue una solución al 3.5 % de NaCl, con un pH de 7.9, el tercero fue una solución de ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, hasta obtener un pH de 3.0. Se prepararon 18 especímenes, 3 especímenes por electrolito con el propósito de tener una comparación y una repetibilidad de resultados.

Las mediciones de los potenciales y los barridos obtenidos se realizaron con un potenciostato, figura 4, con las siguientes características:

- Potenciostato / Galvanostato PG5EV. Marca VIMAR.
- Electrodo de referencia de Hg / HgCl<sub>2</sub> (calomel) saturado.
- El electrodo auxiliar utilizado fue de grafito.

El potenciostato permite polarizar, al modificar el potencial del electrodo de trabajo construido de acero, permitiendo obtener la respuesta en corriente



Fig. 4. Potenciostato / Galvanostato.

a un estímulo en potencial. Los potenciales referidos son medidos respecto a un electrodo de referencia de calomel. Un tercer electrodo, el denominado auxiliar o contraelectrodo, cierra el circuito con el electrodo de trabajo, permitiendo el paso de la corriente necesaria para polarizar al electrodo de acero a un valor de potencial deseado.

La medición con el electrodo de referencia está recomendada por la norma ASM.<sup>4</sup> Que éste sea embebido en un aditamento de vidrio llamado probeta lugging, como se puede observar en la figura 5, usualmente se recomienda para minimizar la interfase de resistencia ohmica en el electrolito. La distancia de acercamiento recomendada entre la probeta lugging y el electrodo de trabajo es de 1 mm y la boquilla recomendada para el lugging será de un diámetro 2 veces la distancia que hay de la superficie del electrodo de trabajo y la boquilla, por lo tanto, si la distancia recomendada es de 1 mm la boquilla de la probeta lugging será de 2 mm de diámetro esto se

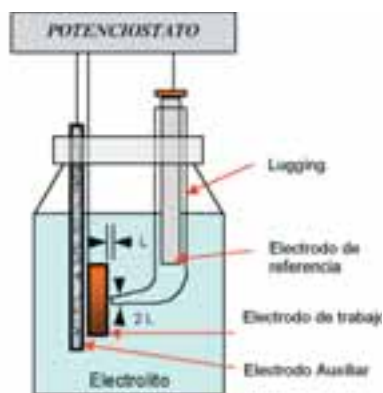


Fig. 5. Representación de la medición de potencial con los electrodos.

explica más detalladamente en la figura 5. Para las polarizaciones o barridos se polarizó catódicamente y anódicamente  $\pm 0.050$  Volts a una velocidad de 0.010 Volts/seg. Al polarizar se obtiene una respuesta de corriente que se grafica para obtener las curvas cíclicas o ciclovoltagramas (Volts/mili-Amp.).<sup>4,5</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis químico de las aleaciones que se utilizaron en esta investigación se muestran en la tabla I, para el acero ASTM A53 Gr. B y en la tabla II para el acero ASTM A106 Gr. B, en ambas se muestran el porcentaje en peso de los elementos.

Tabla I. Composición química del acero A53 Gr. B. (% en peso, balance Fe).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu
0.111	0.285	0.983	0.0109	0.0016	0.0284	0.0237	0.0499

Tabla II. Composición química del acero A106 Gr. B. (% en peso, balance Fe).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Cu
0.111	0.262	1.07	0.0107	0.0026	0.0488	0.0373	0.0986

En la figura 6 (a) se presenta la micrografía del acero A53 Gr. B, la microestructura que presenta es de matriz ferrítica equiaxial con perlita laminar semibandeada, tamaño de grano ASTM 8 a 8 ½ .

En la figura 6 (b) se muestra una micrografía del acero A106 Gr. B la microestructura consta de matriz ferrita equiaxial con perlita laminar semibandeada, el tamaño de grano ASTM es de 8 ½ a 9. La microestructura que muestran los aceros de los tubos se obtiene con un tratamiento térmico de normalizado a 900 °C y se deja enfriar al aire a temperatura ambiente, la microestructura que se muestra en la micrografía del acero A106 muestra un tamaño de grano más fino que la micrografía del acero A53, determinado con la norma ASTM E-112, debido a que el tratamiento fue durante menor tiempo.<sup>6</sup>



(a)



(b)

Fig. 6. Acero al carbono (a) ASTM A53 Gr. B. (b) ASTM A106 Gr. B (Micrografía óptica 100 X con ataque nital al 3 %).

### POTENCIALES DE CORROSIÓN

En la figura 7 se muestran los potenciales de corrosión  $E_{\text{corr}}$  para los dos aceros al carbono calculados a dos desviaciones estándar de la media. Para el sistema de agua natural el promedio de los potenciales para el acero A53 Gr. B tiene un valor de -0.704 Volts y para el A106 Gr B es de -0.708 Volts, ambos muestran un comportamiento muy similar con un alto grado de actividad corrosiva en base al potencial del Fe de la serie electromotriz, el comportamiento se atribuye a que la microestructura presenta un grano muy fino y está compuesta de perlita y ferrita, creando así zonas activas, ya que a nivel microscópico la ferrita se comporta como ánodo y la perlita como cátodo formando pares galvánicos.<sup>1,6</sup> En el sistema de agua con adición del 3.5% de NaCl, la alta concentración de cloruros se presenta en los potenciales medidos, el promedio para el acero A53 Gr. B está en -0.725 Volts, mientras que para el acero A106 Gr. B es de -0.730 Volts, la actividad corrosiva para ambos es más elevada con respecto al potencial del Fe mostrado en la serie

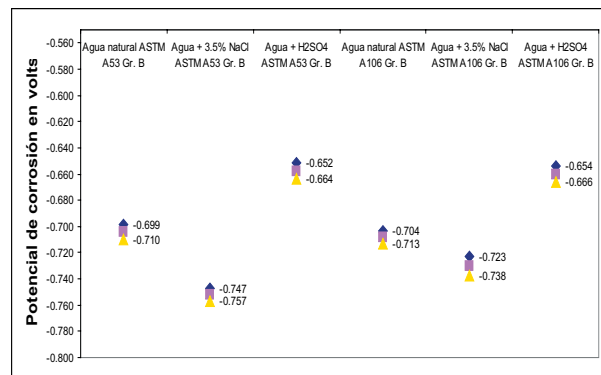


Fig. 7. Gráfica de potencial de corrosión promedio ( $E_{\text{corr}}$ ) de los aceros al carbono A53 Gr. B y A106 Gr. B embebidos en los diferentes sistemas, con dos desviaciones estándar de la media.

electromotriz. Los potenciales promedio para los aceros embebidos en el sistema de agua con adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con pH 3, son para el acero A53 Gr. B de -0.658 Volts y para el acero A106 Gr. B de -0.660 Volts. Estos potenciales son menores que los dos casos anteriores, sin embargo, son potenciales con una actividad corrosiva alta con respecto al potencial del Fe de la serie electromotriz, al tercer día en ambos aceros hubo una disminución del potencial de -0.675 Volts a -0.615 Volts tendiendo a formarse películas pasivas, después aumentó el potencial, señal de que las películas pasivas formadas fueron rotas.

En la figura 8 se muestran las velocidades promedio de corrosión en los aceros A53 y A106 embebidos en cada uno de los sistemas probados con sus variaciones calculadas a dos desviaciones estándar de la media. En el sistema de agua natural el acero A53 Gr. B muestra un promedio de  $i_{\text{corr}}$  de 13.54 micro-Amp/cm<sup>2</sup> y en el segundo acero A106 Gr. B fue de 13.94 micro-Amp/cm<sup>2</sup>, se puede observar que el comportamiento de ambos aceros es muy similar en el sistema de agua con adición del 3.5% de NaCl. La adición de cloruros en este sistema se hace presente en el promedio de la  $i_{\text{corr}}$  en el acero A53 Gr. B está en 19.17 micro-Amp/cm<sup>2</sup> y para el acero A106 Gr. B el promedio de la  $i_{\text{corr}}$  es de 25.21 micro-Amp/cm<sup>2</sup>. Estas variaciones son mayores que las observadas para el sistema de agua debido a la gran cantidad de cloruros presentes. En el sistema de agua con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> el promedio de  $i_{\text{corr}}$  para un acero A53 Gr. B fue de 19.53 mA/cm<sup>2</sup> y para el acero A106 Gr. B fue de 24.05 mA/cm<sup>2</sup>, el promedio en este electrolito fue similar al del cloruro, pero las

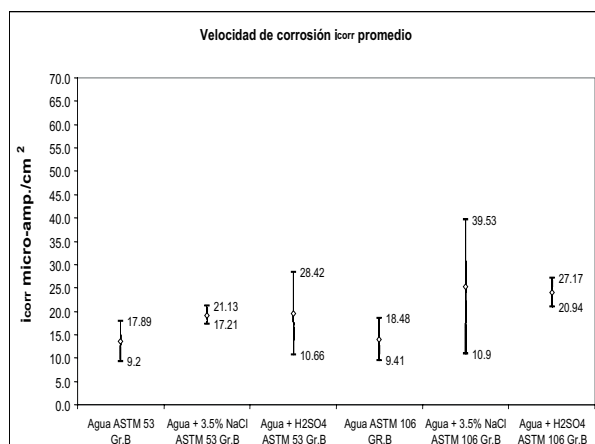
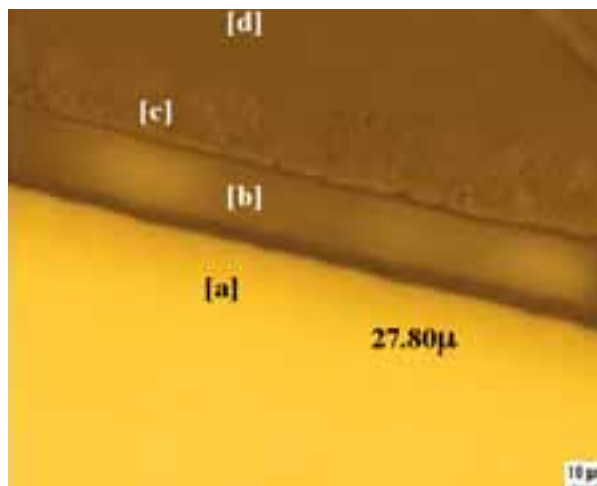


Fig. 8. Velocidad de corrosión promedio ( $i_{corr}$ ) los aceros al carbono A53 Gr. B y A106 Gr. B embebidos en los diferentes sistemas, con dos desviaciones estándar de la media.

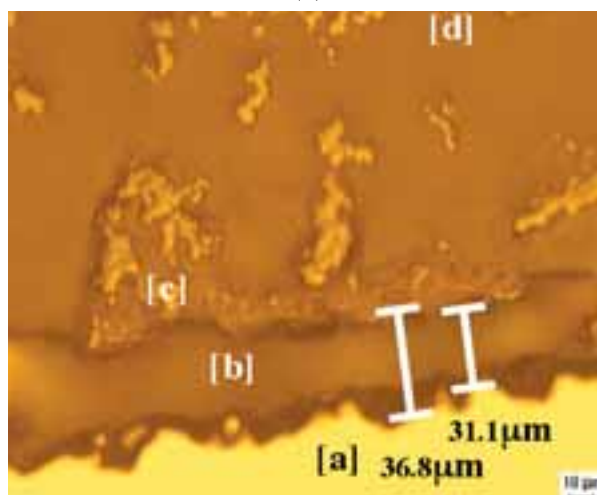
fluctuaciones de las curvas fueron más uniformes, lo que permite conocer que se genera una capa de óxido más uniforme entre el metal y la capa de óxido que en el sistema con cloruros, esto se puede corroborar en la micrografías de las capas de óxido.

### MICROGRAFÍAS DE LAS CAPAS DE ÓXIDOS FORMADOS EN LOS SISTEMAS

Las zonas de corrosión del espécimen fueron analizadas mediante microscopía óptica, el ataque corrosivo en ambos aceros fue muy similar para cada uno de los sistemas, por lo que sólo se mostrarán las micrográficas del acero A53 Gr. B. Se identificaron las zonas como (a) metal base, (b) oxidación, (c) productos de óxido y (d) baquelita. La figura 9 (a) muestra una micrografía del acero expuesta en el sistema de agua natural, se observa que se presentó un tipo de corrosión generalizada. En la figura 9 (b) se muestra una micrografía del acero embebido en solución al 3.5% de NaCl, se puede observar un ataque agresivo de corrosión por picaduras en este sistema. Los cloruros atacaron al metal base en forma de picadura convirtiéndose posteriormente en corrosión generalizada. En este sistema se tiene presencia de oxígeno, agua y cloruros por lo que es de esperarse un sin número de reacciones pero las que predominan suelen ser la presencia de los Cl<sup>-</sup> disueltos los cuales son responsables del rompimiento de la capa pasiva, ocurriendo un fenómeno de ataque localizado. En el sistema de



(a)



(b)

Fig. 9. Capa de óxido del espécimen A53 Gr. B (a) embebido en un sistema de agua natural. (b) embebido en un sistema de solución de 3.5% de NaCl. a) metal; b) capa de óxido; c) productos de corrosión; d) resina. (Micrografía óptica a 200X).

agua con adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y pH 3, se observó un ambiente no tan agresivo como el de los cloruros pero sí una corrosión generalizada muy parecida a la presentada por el sistema de agua natural.

### MICROGRAFÍAS DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN PRECIPITADOS EN LOS DIFERENTES SISTEMAS

Se realizaron tres muestreos de análisis químico en cada uno de los sistemas para comprobar el contenido de elementos, los productos de corrosión en el sistema de agua natural para un acero A53 Gr. B, las

reacciones electroquímicas que predominaron en este sistema fueron  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  y  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (hidróxido ferroso y hidróxido férrico). Con el análisis cuantitativo se corroboró esto, los elementos encontrados fueron el oxígeno y predominante el hierro. Los productos de corrosión obtenidos en sistema de agua con adición de 3.5% de NaCl fueron  $4(\text{OH})^-$  (oxidrilos),  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (oxidrilos en combinación con hierro),  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  (cloruro ferroso y férrico), NaOH (hidróxido de sodio), al cuantificar estos productos de corrosión, los elementos encontrados fueron cloro (Cl), sodio (Na), oxígeno (O) y hierro, siendo el hierro predominante. En la figura 10 se muestra la micrografía electrónica de productos de corrosión y análisis cuantitativo del acero A106.

Las reacciones electroquímicas predominantemente formadas en el sistema de agua con adición de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con pH 3 fueron  $2\text{H}_2\text{O}$  (agua),  $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  (sulfatos en combinación con Fe), los elementos encontrados mediante el análisis cuantitativo fueron azufre (S), oxígeno (O) y Fe encontrándose éste en mayor cantidad después del oxígeno.

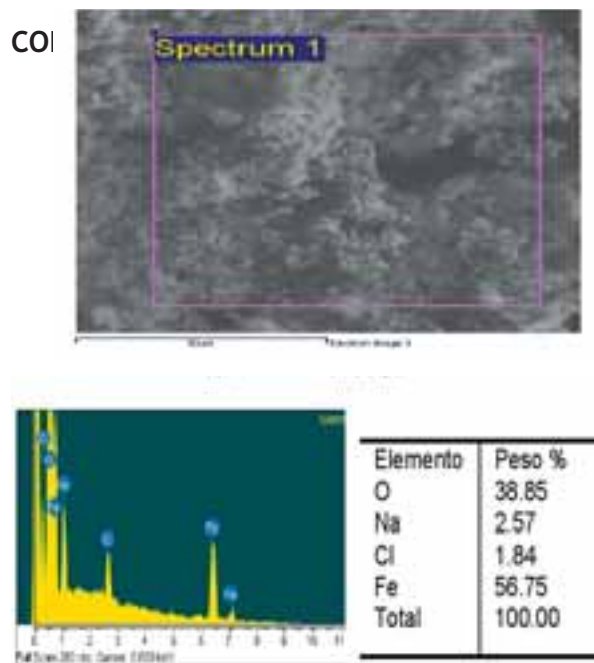


Figura 10. Productos de corrosión y análisis cuantitativo del acero A106 en un sistema de agua natural más 3.5% de NaCl. (Micrografía electrónica aumentos 1200X).

De los ensayos realizados y los resultados obtenidos se concluye que de los tres sistemas que se utilizaron para la experimentación el electrolito más agresivo para los aceros al carbono ASTM A53 Gr. B y ASTM A106 Gr. B fue el sistema de agua con adición de 3.5% de NaCl.

Ambas aleaciones estudiadas presentaron un comportamiento similar en cuanto a la rapidez de corrosión durante la experimentación en los tres sistemas.

Los fenómenos de corrosión que se llevaron a cabo para los tres sistemas fueron principalmente de corrosión uniforme, en el sistema de agua natural el fenómeno corrosivo fue completamente uniforme; en el sistema de agua con adición de 3.5% de NaCl el fenómeno fue igualmente uniforme pero seguido de un ataque localizado; en el sistema de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con pH 3 el fenómeno presentado fue uniforme muy adherente a la superficie del metal.

El análisis cuantitativo de los productos de corrosión precipitados en cada sistema fueron los esperados de acuerdo a las reacciones químicas que predominaron en cada uno de los sistemas.

## REFERENCIAS

1. Más allá de la herrumbre, Javier Ávila y Joan Genesca. Editorial Genesca. Primera Edición, 1986. México.
2. Corrosion basics. An Introduction, National Association of Corrosion Engineer (NACE). EUA, 1984, pp 23, 40 y 41.
3. Manual de corrosión: Deterioro del concreto armado y opciones de preservación, Patricia Rodríguez, FIME-UANL, pp 1, 5- 7, 1999.
4. ASM Handbook Volumen 13 “Corrosion” ASM International The Materials Information Society. pp 22, 23.
5. Principles and Prevention of Corrosion. Second Edition. Denny A. Jones. Prentice Hall. Cap. 1, p. 8, Cap. 2 pp 98, 99-102.
6. ASM Handbook Volumen 9 “Metallography and microstructures” ASM International The Materials Information Society. pp 162 y 210.